

POLYESTER AND MOLDED PRODUCT THEREOF

Patent number: JP9302077
Publication date: 1997-11-25
Inventor: KABASAWA MAKOTO; FUJI MICHIAKI; SAKURAI KAZURO; YAO KENJI
Applicant: KANEBO LTD
Classification:
- international: C08G63/193; C08G63/672; G11B7/253; C08G63/199; C08G63/00; G11B7/24; (IPC1-7): C08G63/199; C08G63/199; C08J5/18; G02B1/04; G02C7/02
- european: C08G63/193; C08G63/672; G11B7/253
Application number: JP19960148447 19960517
Priority number(s): JP19960148447 19960517; US19980128907 19980804

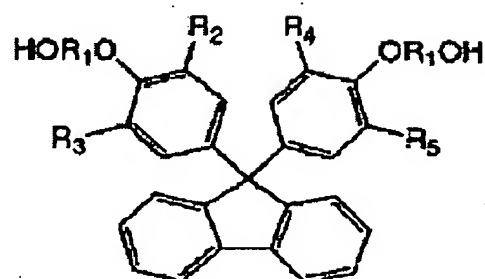
Also published as:

 US6066711 (A)

Report a data error he

Abstract of JP9302077

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel polyester having excellent optical properties and heat resistance, good solubility in general organic solvents, and excellent mechanical properties and moldability and to provide a molded product (e.g. optical disc base, a lens, or a binder of an organic color) made therefrom. **SOLUTION:** This polyester comprises a compound represented by the formula (wherein R1 is a 2-4C alkylene; R2, R3, R4 and R5, which may be the same or different from each other, are hydrogen atoms, 1-4C alkyls, aryls or aralkyls) and molded products are made from the same.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3331121号
(P3331121)

(45)発行日 平成14年10月7日(2002.10.7)

(24)登録日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 G 63/199

C 0 8 G 63/199

C 0 8 J 5/18

C F D

C 0 8 J 5/18

C F D

// C 0 8 L 67:02

C 0 8 L 67:02

請求項の数6(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-148447

(22)出願日 平成8年5月17日(1996.5.17)

(65)公開番号 特開平9-302077

(43)公開日 平成9年11月25日(1997.11.25)

審査請求日 平成13年3月9日(2001.3.9)

(73)特許権者 000000952

カネボウ株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 梶澤 誠

大阪府吹田市山田西3丁目13番1号

(72)発明者 藤 通昭

京都府京都市伏見区舞台町35番地2 デ
イオフェルティ丹波橋右芳館712号

(72)発明者 櫻井 和朗

兵庫県姫路市西新町117番1号

(72)発明者 八百 健二

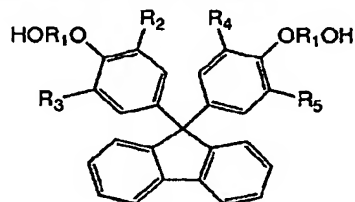
大阪府大阪市都島区友澗町1丁目6番7
-305号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル重合体およびその成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジヒドロキシ化合物からなるポリエステル重合体であって、ジカルボン酸が脂環族ジカルボン酸を含む *



(R₁ は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄、及びR₅ は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい)

*み、ジヒドロキシ化合物が一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とするポリエステル重合体。

【化1】

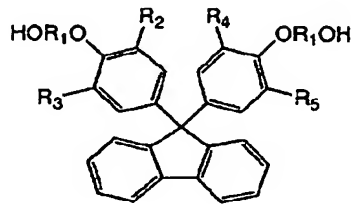
---(1)

【請求項2】 ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジヒドロキシ化合物からなるポリエステル重合体であって、ジカルボン酸が脂環族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を含み、ジヒドロキシ化合物が一般式

(1)で示される化合物を含むことを特徴とするポリエステル重合体。

*【化2】

*



---(1)

(R₁は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄、及びR₅は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっているもよい)

【請求項3】 脂環族ジカルボン酸が、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、またはトリシクロデセンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル重合体。

【請求項4】 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸、またはイソフタル酸あるいはこれらのエステル形成性誘導体であることを特徴とする請求項2から3のいずれかに記載のポリエステル重合体。

【請求項5】 一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物が、9,9-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕フルオレンであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のポリエステル重合体。

【請求項6】 請求項1から5のいずれかに記載のポリエステル重合体をディスク基板、レンズ、シート、フィルム、チューブ、又はファイバーに成形加工してなるポリエステル成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合体及びその成形体に係り、さらに詳細には、透明性、耐熱性に優れ、光学的異方性が非常に小さく、成形性に優れ、エンジニアリングプラスチックのみならず、特に光学機器用の素材として好適な9,9-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕フルオレン類を含むポリエステル重合体及びその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、透明で機械特性に優れている樹脂はエンジニアリングプラスチックとして光学材料として多く用いられている。例えばポリメチルメタクリレート(以下PMMAと略する)やポリカーボネート(以下PCと略する)などが、コンパクトディスク、レーザーディスク、レンズなどの光学材料として、また、自動車の透明部品等に使用されている。PMMAは透明性に優れ、光学的異方性も小さいのでよく使われるが、吸湿性が高く、成形後、反り等の変形が起り易く形態安定性が

悪い。一方PCは耐熱性が高く、透明性にすぐれているが、流動性が悪く成形品の複屈折が大きくなる等の問題があり、光学材料として十分に満足されたものとはいえない。さらに近年レーザー光を用いて音声、画像、文字等の情報を記録、再生する光ディスクが急速に開発され、より高性能な光学特性を有する基板材料が要望されている。

【0003】ポリエステル共重合体も光学材料として提案されている(特公昭57-20864号公報、特公平2-98845号公報、特公平2-38428号公報)。しかし、これらの樹脂は光学的特性が不十分であったりして必ずしも満足できるものではない。

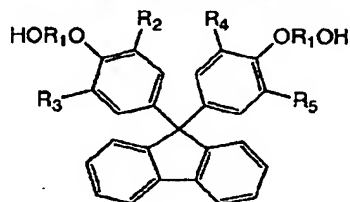
【0004】また、特公平3-168211号公報では9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとテレフタル酸、イソフタル酸からなるポリエステルが種々提案されている。これらの樹脂のガラス転移点は十分高く、フィルムを延伸評価した際の光学的異方性も小さいと報告されている。また9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンとテレフタル酸、イソフタル酸との重合体をその酸クロリド法から得ることが米国特許第3,546,165号明細書に示されている。このものの成形性を改良するものとして、特公平4-22931号公報には9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンとテレフタル酸、イソフタル酸及び脂肪酸とを特定の比率で混合したものを用いた耐熱性ポリエステルが示されている。

【0005】しかし、これらは全て9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを用いるのであって、その際の重合方法も特殊条件が必要である。即ち9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの両端にはフェノール性基があるために、脂肪族アルコールとは異なり、非常に反応させにくく、その為溶融重合法ではより高温での反応条件が必要で、得られるポリマーの熱分解が生じやすくなり、着色し、品質低下となる。また、ジカルボン酸の側の末端基を酸クロリドにした後に、溶媒中にて脱塩酸の重合方法を用いる条件では、均一な反応が困難で、その為分子量分布の大きいものが一般的に得られると言われており、また大量に必要な触媒化合物の後処理も必要となるなど、製造方法が複雑となり、コストアップとなる。また種々の改良にもかかわらず

ず、得られる材料はガラス転移点が高すぎ、射出成形が難しく成形性は未だ満足とは言えない。

【0006】

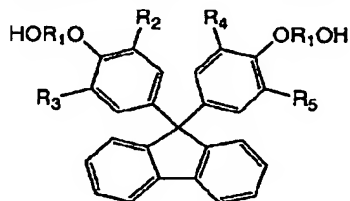
【発明が解決しようとする課題】本発明者らはかかる従来技術の諸欠点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、新規ポリエステル重合体を見だし、本発明を完成したものであって、その目的とするところは、透明性、機械的、電気的特性に優れ、さらに光学的異方性が非常に小さく、成形性寸法安定性に優れた、エンジニアリングプラスチック、特に光学材料に適合するポリエステル共重合体を提供することにある。さらに他の目的は、工業的生産が容易且つ安価に製造し得るポリエステル重合体及びその成形体*



【0009】(R₁ は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄、及びR₅は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい)

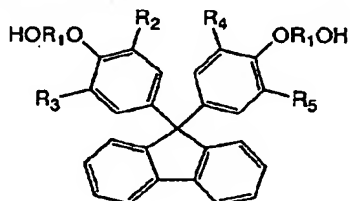
【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明のポリエステル重合体は前述のように、ジカルボ※



【0012】(R₁ は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄、及びR₅は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、これらは同じであっても異なってもよい)

【0013】本発明のポリエステル重合体は、熔融体の流動性と成形体の耐熱性の点から、ガラス転移温度(T_g)が80℃～150℃であることが好ましく、さらに好ましくは100℃～150℃である。



光学的異方性の低減については、理由は定かではないがその特殊な分子構造、即ち2つのフェノール基のある主

*を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジヒドロキシ化合物からなるポリエステル重合体であって、ジカルボン酸が脂環族ジカルボン酸を含み、ジヒドロキシ化合物が一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とするポリエステル重合体、及び該ポリエステル重合体を成形してなるポリエステル成形体によって達成される。

【0008】

【化3】

---(1)

20※ン酸またはそのエステル形成性誘導体とジヒドロキシ化合物からなるポリエステル重合体であって、ジカルボン酸が脂環族ジカルボン酸を含み、ジヒドロキシ化合物が一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とするポリエステル重合体である。

【0011】

【化4】

---(1)

★【0014】前記ポリエステルの一般式(1)で表わされるジヒドロキシ化合物と脂環族ジカルボン酸あるいは芳香族ジカルボン酸とを共重成分として使用することが本発明の鍵となる部分であり、この組み合わせでポリエチレンテレフタレート樹脂の成形性を損わずに光学的異方性を低減させることを見いだした。

【0015】

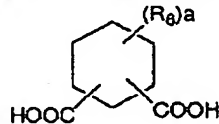
【化5】

---(1)

鎖方向に対してフルオレン基が垂直面に配置された構造と推定されており、これに起因すると考えられる。また

一般にテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が主鎖方向に入ると、耐熱性を向上させるが、光学的異方性を大きくすることが知られている。そこで芳香族ジカルボン酸成分を減らし、脂肪族ジカルボン酸ないし脂環族ジカルボン酸に置き換えると光学的異方性を低減させる事は可能となる。光学的異方性の大きさは、高分子材料を用いて成形した成形体における複屈折を測定することで知ることができる。本材料の成形品の複屈折はほぼ零である。これは、高密度な記録媒体である光ディスク基板、特に光磁気ディスクとする際に特に重要な条件であり、記録媒体とした後のC/N比(Cはキャリア：記録信号、Nはノイズ：雑音)を大きくできることになる。

【0016】また本発明のポリエステル重合体はガラス転移温度が80℃～150℃であり、好ましくは100℃～150℃である。ところが脂肪族部分が直鎖状の場合は、その含有量が多くなるとガラス転移温度が低下し*



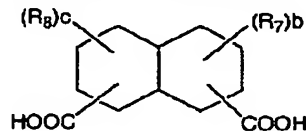
---(2)

【0019】(R₈は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。aは1から3の自然数である。*)

※る。)

【0020】

【化7】

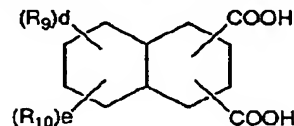


---(3)

【0021】(R₇及びR₈は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。b、cは1から7★の自然数である。)

【0022】

【化8】

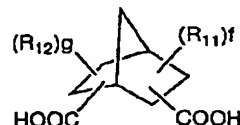


---(4)

【0023】(R₉及びR₁₀は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。d、eは1から7★の自然数である。)

【0024】

【化9】



---(5)

【0025】(R₁₁及びR₁₂は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。f、gは1から7

の自然数である。)

【0026】

【化10】

※て100℃以下となり、成形体が室温域でも熱変形し易くなる。そこで構造の固い脂環族カルボン酸を少なくとも用いる事で、ガラス転移温度を上昇させる事ができた。

【0017】本発明のポリエステル重合体に供する脂環族ジカルボン酸としては、下記一般式(2)で表されるシクロヘキサジカルボン酸等の単環式脂環族ジカルボン酸、または下記一般式(3)、(4)で表されるデカリンジカルボン酸、下記一般式(5)、(6)で表されるノルボルナジカルボン酸、下記一般式(7)、

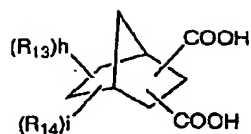
(8)で表されるアダマンタンジカルボン酸、下記一般式(9)、(10)、(11)で表されるトリシクロデセンジカルボン酸等の多環式脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0018】

【化6】

9

10



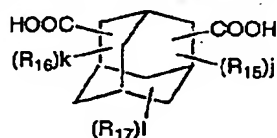
---(6)

【0027】(R₁₃及び、R₁₄は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。h、iは1から7*

※の自然数である。)

【0028】

【化11】



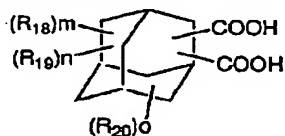
---(7)

【0029】(R₁₅、R₁₆及び、R₁₇は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。j、kは1※

※から8の自然数で、lは1から9の自然数である。)

【0030】

【化12】



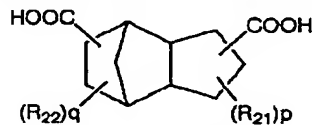
---(8)

【0031】(R₁₈、R₁₉及び、R₂₀は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。m、nは1★

★から8の自然数で、oは1から9の自然数である。)

【0032】

【化13】



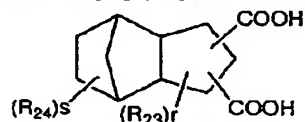
---(9)

【0033】(R₂₁及び、R₂₂は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。p、qは1から7☆

☆の自然数である。)

30 【0034】

【化14】



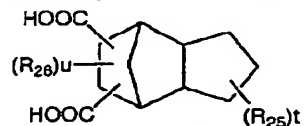
---(10)

【0035】(R₂₃及び、R₂₄は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。r、sは1から7◆

◆の自然数である。)

【0036】

【化15】



---(11)

【0037】(R₂₅及び、R₂₆は水素又は炭素数1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なってもよい。t、uは1から8の自然数である。)

【0038】これらの脂環族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、通常ポリエステルに用いられるジカルボン酸エステル形成性誘導体が挙げられ、例えばジメチルエステル、ジエチルエステル等のアルキルエステ

ル等が挙げられる。

【0039】これらの脂環族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体は、それぞれ単独で用いても良いし、必要に応じて2種以上併用しても良い。

【0040】これら脂環族ジカルボン酸の中でも2、6-デカリンジカルボン酸が、合成し易さ、成形性、光学特性等の点で好ましいが、これに限定されるものではない。

12

－ヒドロキシエトキシ）－3－ベンジルフェニル]フル
オレン、9,9－ビス[4－(2－ヒドロキシエトキ
シ)－3,5－ジベンジルフェニル]フルオレン、9,
9－ビス[4－(3－ヒドロキシプロポキシ)フェニ
ル]フルオレン

9, 9-ビス〔4-(4-ヒドロキシブトキシ)フェニル〕フルオレン等が挙げられ、これらは単独でも2種類以上を組み合わせ使用しても良い。これらの中でも9, 9-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕フルオレンが光学特性、成形性の面から最も好ましい。

【0044】9，9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレンは、例えば、9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンにエチレンオキサイド（以下、EOと略する）を付加して得られる。この際、フェノールの両水酸基にエチレンオキサイドが1分子ずつ付加した2EO付加体（9，9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン）の他に、さらに数分子過剰に付加した、3EO付加体、4EO付加体等の不純物が含まれる事がある。ポリエステル重合体の耐熱性を向上させるためには、2EO付加体の純度が85%以上で有ることが好ましく、さらに好ましくは95%以上である。

【００４５】本発明のポリエステル重合体を熔融重合法のエステル交換法で製造するには、一般式（１）で表わされるジヒドロキシ化合物は、樹脂中のグリコール成分の１０から９５モル％であることが好ましい。９５モル％以下の場合、熔融重合反応が進みやすく、重合時間が短いという利点がある。尚、９５モル％より多い場合は、溶液重合法または界面重合法で製造することによって短時間で重合することができる。また、１０モル％以上は、樹脂のガラス転移温度が高いという点で好ましい。

【００４６】本発明において用いられる一般式（１）以外のジヒドロキシ化合物としては、通常プラスチックに用いられるものが挙げられるが、例えばエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，４－ペンタンジオール、１，３－ペンタンジオール等の脂肪族グリコール類、シクロヘキサンジメタノール、シクロペンタンジメタノール等の脂環族グリコール類、１，４－ベンゼンジメタノール、１，３－ベンゼンジメタノール等の芳香族ジオール等が挙げられるが、中でもエチレングリコール、１，４－ブタンジオールが好ましく、特にエチレングリコールが耐熱性の面から好ましい。また、これらは単独でもよく、また２種以上を組み合わせ用いても良い。

【0047】また、必要に応じて1, 1-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕-1-フェニル

エタン等の主鎖及び側鎖に芳香環を有するジヒドロキシ化合物、ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕スルホン等の主鎖に芳香環と硫黄を有する化合物、あるいはその他のジヒドロキシ化合物を少なくとも1種以上を全ジオール成分の10モル%を限度として併用してもよい。

【0048】本発明のポリエステル重合体は、例えば、エステル交換法、直接重合法等の熔融重合法、溶液重合法、界面重合法等の公知の方法から適宜の方法を選択して製造できる。またその際の重合触媒等の反応条件につ

いても従来通りで良く、公知の方法を用いる事ができる。
【0049】ところで本発明のポリエステル重合体を製造する際に、溶液重合法、界面重合法等を採用する場合には、一般に酸成分の活性種として酸クロライドを用いたり、溶媒としてメチレンクロライド、クロロホルム等を使用するが、ポリマー中には副生成物である塩化物や触媒化合物が残留し、このものは一般的に製品の品質上良くないので、重合工程後に一般に残留異物を除去せねばならない。これらは、シート、フィルム、プレート、繊維等の成形工程での操作性を低下させ、得られる成形体の品質をも低下させる。例えば高温加熱時に熱分解が多量に発生する。また光学材料等に使用する際は反射膜や記録膜等の金属薄膜をプレートや基板に蒸着、スパッタリング等の方法で、固着するが、塩素分が大量にあると、反射膜、記録膜を腐食し、製品の寿命や信頼性を低下させるので、十分な、洗浄、ろ過等残留異物を除去する工程が必要である。

【0050】本発明のポリエステル重合体は、熔融重合法を用いる場合に特に良好である。即ち、9,9-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕フルオレン類の化合物は、末端基が脂肪族グルコールと良く似た性質であり、反応性が高い。これは9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと比べると著しく異なるものである。この為に、酸クロライドという原料を用いる必要もなく、従って本質的に塩素が混入しない製造方法が可能であり、高温での反応条件で触媒使用量を少なくでき、残留異物が少ない方法が可能となった。

【0051】本発明のポリエステル重合体には、成形する目的により滑剤、耐熱剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料等を配合することができる。また、本発明のポリエステル重合体を光学材料に供する場合は、原料の投入工程を初め、重合工程、重合体をベレット状にする工程、射出成形やシート状あるいはフィルム状に成形する工程等、塵埃が混入しないように留意する。このような場合は、通常コンパクトディスク(以下CDと呼ぶ)用の場合はクラス1000以下、さらに高度な情報記録用の場合はクラス100以下が好ましい。

【0052】本発明のポリエステル重合体は非晶性であるので、透明性に優れ、また、優れた溶融粘弾性特性を

有するので成形加工性に優れ、成形加工時に残留応力歪、分子配向が起こりにくい上、たとえそれらが残存していても光学異方性が極めて少ないという特性を有している。従って、透明性材料や光学材料が極めて有用で且つ良く適合する樹脂である。

【0053】本発明のポリエステル成形体は、前述のポリエステル重合体を、従来公知の成形法、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、トランスファー成形法、ブロー成形法、押出成形法、加圧成形法、キャスト成形法等の方法により得る事ができる。成形に際してはこれらの成形法からより適合する成形法を選択すれば良く、例えば光ディスク基板、レンズ、一般成形部品等は、射出成形法及び射出圧縮成形法が良く適合し、フィルム、シート、光ファイバー、繊維等は、押出成形法が適合する。また、ボトル、袋等はブロー成形法が、型付け成形は加圧成形法やトランスファー成形法が適合する。中でも本発明のポリエステル重合体の優れた特性である、透明性、低光学異方性、耐熱性を要望する成形体、即ち、光学用成形体を得るには射出圧縮成形法、押出成形法が好ましい。

【0054】光学用成形体の一例である光ディスク基板の成形には射出圧縮成形機がよく適合し、樹脂温度、金型温度、保持圧力等の成形条件を適正に選定することにより、ディスク基板の複屈折が小さく且つ、ディスク基板径方向の複屈折、厚み、転写性等極めて均一でソリが無い優れた物が得られる。このような成形条件は、組成、重合度等によって異なり一概に規定できないが、金型温度はガラス転移温度、即ち80℃以上150℃以下が好ましい。また、樹脂温度は240℃以上320℃以下が好ましい。240℃未満では、樹脂の流動性と転写性が悪くなり、成形時に応力歪が残り複屈折を大きくする。また320℃を越えると樹脂の熱分解が生じ易く、成形品の強度低下、着色の原因となり、さらに金型鏡面やスタンパの汚染、離型性の低下を来すことがある。

【0055】また、光学用成形体の一例であるプラスチックレンズ成形には射出圧縮成形、圧縮成形、真空成形、その他の方法が用いられるが、量産性の点から射出圧縮成形機がよく適合し、樹脂温度、金型温度、保持圧力等の成形条件を適正に選定することにより光学歪みの小さいプラスチックレンズが容易に得られる。このような成形条件は、組成、重合度等によって異なり一概に規定できないが、成形温度240℃以上320℃以下、金型温度はガラス転移温度或いは、ガラス転移温度より20℃低い温度、即ち60℃以上150℃以下が好ましい。成形されたプラスチックレンズの精度は、寸法精度と表面特性によって表され、これらの精度が悪いと光学歪みが大きくなるが、本発明の樹脂を用い、上記条件で光学歪みの小さいプラスチックレンズが容易に得られる。

【0056】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例における重合体のガラス転移温度、複屈折率は以下に示す方法で測定した。

【0057】1. ガラス転移温度

示差走査熱量計（理学電気DSC-8230）に試料約10mgを用いて、10℃/minの昇温速度で加熱して測定した。JIS K 7121-1987に準拠して、ガラス転移温度T_gを求めた。

【0058】2. 複屈折率

カルツアイス社製偏光顕微鏡に、セラルモン、ベレック、ブレースケーラー式コンベンサーを装着し、546nmの単色光で測定した。測定片は樹脂を240～300℃で熔融、押し出し成形し、直径30mm、厚さ1mmの円盤状の試験片を作製し、さらにその成形試験片を160～240℃でプレス成形し、厚み80～150μmのフィルムを得た。得られたフィルムを4×40mmの短冊状に切り出し、測定試験片とした。T_g+10℃の温度で測定試験片を20%/secで40%延伸後、急冷し、延伸フィルムを得た。これらのフィルムの複屈折率を測定した。

【0059】4. NMR

バリアン社製（300MHz）のFT-NMR装置を用い、重水素化クロロホルムに試料を溶解し、テトラメチルシランを標品として混合し、プロトンNMRスペクトルを測定した。

【0060】実施例1

2, 6-デカリンジカルボン酸ジメチルエステル 1モルに対して、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン 0.4モル、エチレングリコール 2.2モルを原料とし、触媒として、酢酸カルシウム 0.0008モル、酢酸マンガン 0.0002モルを用い、これらを反応槽に投入し、攪拌しながら*

から常法に従って190℃から245℃に徐々に加熱してエステル交換反応を行った。所定量のメタノールを系外へ抜き出した後、重合触媒である酸化ゲルマニウム 0.012モルと、着色を防止するため、リン酸トリメチルエステル 0.0018モルとを投入して、昇温と減圧を徐々に行い、発生するエチレングリコールを抜きながら、加熱槽温度を290℃、真空度を1 Torr以下に到達させた。この条件を維持し、粘度の上昇を待ち、所定の攪拌トルクに到達後（約2時間後）反応を終了し、反応物を水中に押し出してベレットを得た。

【0061】この樹脂を270℃で熔融成形して、円盤上のサンプルを得た後、190℃でプレスし、厚さ100μmのフィルムを得た。131℃で延伸を行うと複屈折率は $+7 \times 10^{-4}$ であった。なお実施例1の試料のNMRスペクトルを図1に示した。

【0062】実施例2～4

原料組成比を表1に示すように変えた他は実施例1と同様な操作でベレットを製造し、同様に評価した。結果を表1に示す。いずれも均一透明なものが得られた。

【0063】実施例5～6

2, 6-デカリンジカルボン酸ジメチルエステル 1モルを2, 6-デカリンジカルボン酸ジメチルエステル 0.5モルとテレフタル酸ジメチルエステル 0.5モルに変え、ジヒドロキシ成分組成比を表1に示すように変えた他は実施例1と同様な操作でベレットを製造し、同様に評価した。結果を表1に示す。いずれも均一透明なものが得られた。

【0064】実施例7

原料組成比を表1に示すように変えた他は実施例1と同様な操作でベレットを製造し、同様に評価した。結果を表1に示す。いずれも均一透明なものが得られた。

【0065】

【表1】

	仕込 (mol)					ガラス 転移温度 T _g (℃)	複屈折率 延伸 フィルム 10 ⁻⁴
	ジカルボン酸			ジヒドロキシ化合物			
	脂環族	芳香族					
		(A)	(B)				
実施例 1	1	—	—	2.2	0.4	111	+7
実施例 2	1	—	—	2.2	0.55	123	+7
実施例 3	1	—	—	2.2	0.7	133	+6
実施例 4	1	—	—	2.2	0.95	146	+2
実施例 5	0.5	0.5	—	2.2	0.4	115	+27
実施例 6	0.5	0.5	—	2.2	0.7	141	+15
実施例 7	1	—	—	2.2	0.1	80	+8
比較例 1	—	0.8	0.2	2.2	—	70	+99
比較例 2	—	1	—	2.2	—	75	測定不可
比較例 3	—	—	—	—	—	140	+95

(A)2,6-デカリンジカルボン酸ジメチルエステル (B)テレフタル酸ジメチルエステル

(C)イソフタル酸ジメチルエステル

(a)エチレングリコール (b)9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン

【0066】比較例1

ジカルボン酸成分を表1に示す組成にし、ジカルボン酸成分1モルに対して、エチレングリコール 2.2モル、酢酸カルシウム 0.0008モル、酸化ゲルマニウム 0.0024モル、リン酸トリメチルエステル 0.0036モルとした他は実施例1と同様にしてペレットを得た。このポリマーの評価結果を表1に示したが、T_gが低く、耐熱性に劣り、さらに複屈折が大きく、光学用途には不適であることが分かった。

【0067】比較例2

テレフタル酸ジメチルエステル1モルに対して、エチレングリコール 2.2モル、酢酸カルシウム 0.0008モル、酸化ゲルマニウム 0.0024モル、リン酸トリメチルエステル 0.0036モルとを原料組成及び添加物として用いた他は実施例1と同様にしてペレットを得た。得られたポリマーの物性を表1に示した。同様にフィルムにして複屈折を評価しようとしたが、フィルムが白濁して測定できなかった。このポリマーでも特殊な用途には使用可能であるが、本発明の目的とする

耐熱性を有し且つ光学的に透明性を要求される用途には適していない。

【0068】なおさらに比較例として、市販されているポリカーボネート（三菱化成工業（株）製ノバレックスAD3）を用いて実施例1と同様にしてフィルムを作成して複屈折を評価した。結果を表1に併せ示した。これらの実施例と比較例との比較により本発明品が光学的に透明で、且つ非常に複屈折が小さく、成形性などの点で優れていることが分かった。

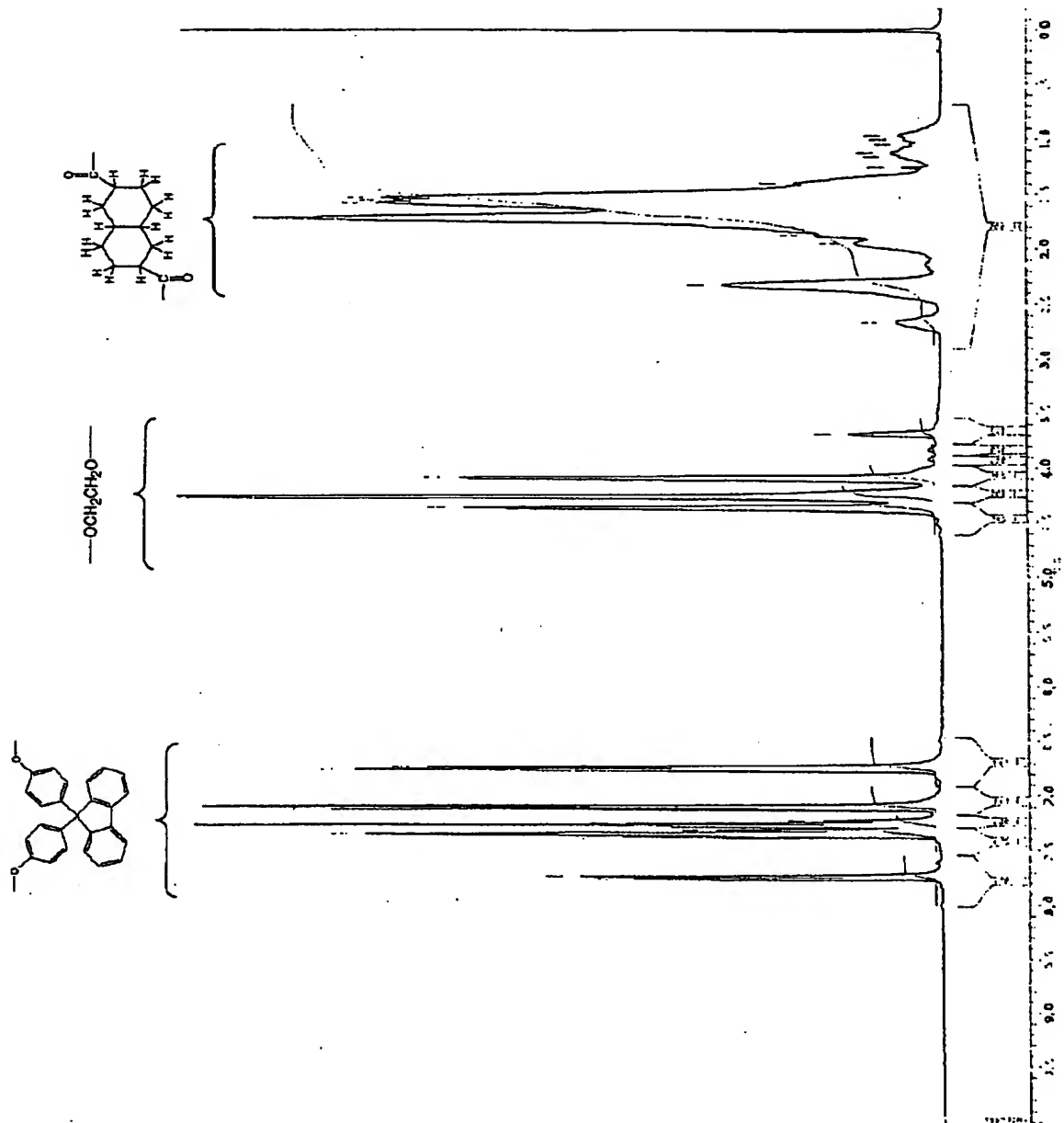
10 【0069】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明のポリエステル重合体は、透明性に優れ、光学的異方性が小さく、成形性、寸法安定性、耐薬品性に優れた成形材料を提供でき、光学材料用途、例えばプラスチックレンズ、光ファイバー、光ディスク、また繊維用途、フィルム用途、シート用途等産業的に有用なものであることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明に係る試料のNMRスペクトル線図である。

【図1】



フロントページの続き

審査官 森川 聡

- (56)参考文献 特開 平7-198901 (J P, A)
 特開 平7-47592 (J P, A)
 特開 平7-188401 (J P, A)
 特開 平6-184288 (J P, A)
 特開 平6-49186 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 63/00 - 63/91